

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003753

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-062186
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2005/003753

07.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月 5日

出願番号
Application Number: 特願2004-062186

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

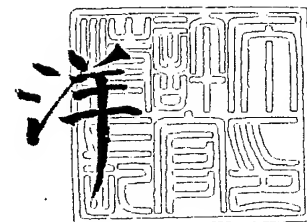
J P 2004-062186

出願人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

2005年 4月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3033556

【書類名】 特許願
【整理番号】 16000560
【提出日】 平成16年 3月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/24
B32B 15/08
C08G 73/10

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 竹内 一雅

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 増田 克之

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 柳田 真

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 山口 真樹

【特許出願人】
【識別番号】 000004455
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【代表者】 長瀬 寧次
【電話番号】 03-5381-2403
【連絡先】 知的財産室

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010043
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリプレグにおいて、該プリプレグを硬化してなる基材の UL-94 の VTM 試験における燃焼距離が 100 mm 以下であるプリプレグ。

【請求項 2】

樹脂組成物が、ポリアミドイミド樹脂、熱硬化性樹脂及びリン含有化合物を含む樹脂組成物であって、該樹脂組成物の樹脂固形分のリン含有量が 0.1～5 重量%であり、かつポリアミドイミド樹脂 100 重量部に対し、熱硬化性樹脂 1～140 重量部含む樹脂組成物である請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 3】

繊維基材が、厚み 5～50 μ m のガラスクロスである請求項 1 又は 2 に記載のプリプレグ。

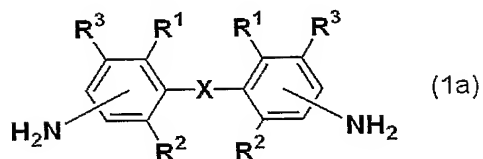
【請求項 4】

ポリアミドイミド樹脂が、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、かつ熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である請求項 2 又は 3 に記載のプリプレグ。

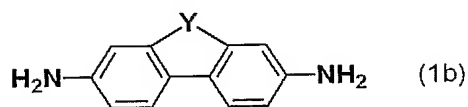
【請求項 5】

ポリアミドイミド樹脂が、一般式 (1a) または (1b) で表される芳香族環を 2 個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、かつ熱硬化性樹脂が、2 個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂である請求項 2 乃至 4 いずれかに記載のプリプレグ。

【化 1】

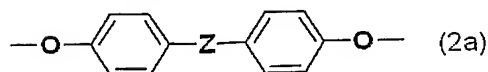


【化 2】

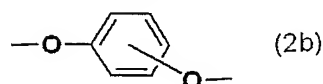


(式中、X は炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1～3 のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合又は下記一般式 (2a) 又は (2b) で表される 2 価の基、Y は炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1～3 のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立もしくは同一で水素原子、水酸基、メトキシ基、メチル基、ハロゲン化メチル基を示す。

【化 3】



【化 4】



但し、Zは、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合である。)

【請求項6】

請求項1乃至5いずれかに記載のプリプレグを所定枚数重ね、その片側または両側に金属箔を配置し、加熱加圧してなる金属箔張積層板。

【請求項7】

請求項6に記載の金属箔張積層板を回路加工して得られる印刷回路板。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリプレグ、金属箔張積層板及びこれらを使用した印刷回路板

【技術分野】

【0001】

本発明はプリプレグ、金属箔張積層板及びこれらを使用した印刷回路板に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板用積層板は、電気絶縁性樹脂組成物をマトリックスとするプリプレグを所定枚数重ね、加熱加圧して一体化したものである。プリント回路をサブトラクティブ法により形成する場合には、金属張積層板が用いられる。この金属張積層板は、プリプレグの表面（片面又は両面）に銅箔などの金属箔を重ねて加熱加圧することにより製造される。電気絶縁性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂などのような熱硬化性樹脂が汎用され、フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などのような熱可塑性樹脂が用いられることもある。

【0003】

一方、パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器の普及に伴ってこれらに搭載される印刷回路板は小型化、高密度化が進んでいる。その実装形態はピン挿入型から表面実装型へさらにはプラスチック基板を使用したBGA（ボールグリッドアレイ）に代表されるエリアアレイ型へと進んでいる。BGAのようなベアチップを直接実装する基板ではチップと基板の接続は、熱超音波圧着によるワイヤボンディングで行うのが一般的である。このため、ベアチップを実装する基板は150℃以上の高温にさらされることになり、電気絶縁性樹脂にはある程度の耐熱性が必要となる。

【0004】

また、環境問題の観点からはんだの鉛フリー化が進み、はんだの熔融温度が高温化しており、基板にはより高い耐熱性が要求されるとともに、材料にもハロゲンフリーの要求が高まり臭素系難燃剤の使用が難しくなっている。さらに一度実装したチップを外す、いわゆるリペア性も要求される場合があるが、これにはチップ実装時と同程度の熱がかけられるため、基板にはその後、再度チップ実装が施されることになりさらに熱処理が加わることになる。これに伴いリペア性の要求される基板では高温でのサイクル的な耐熱衝撃性も要求され、従来の絶縁性樹脂系では繊維基材と樹脂の間で剥離を起こす場合がある。

【0005】

耐熱衝撃性、耐リフロー性、耐クラック性に優れ微細配線形成性を向上するために繊維基材にポリアミドイミドを必須成分とする樹脂組成物を含浸したプリプレグが提案されている（例えば特許文献1を参照）。さらに電子機器の小型化、高性能化に伴い限られた空間に部品実装を施された印刷回路板を収納することが必要となってきた。これには複数の印刷回路板を多段に配し相互をワイヤーハーネスやフレキシブル配線板によって接続する方法がとられている。また、ポリイミドをベースとするフレキシブル基板と従来のリジッド基板を多層化したリジッド・フレックス基板が用いられている。

【特許文献1】 特開2003-55486号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、金属箔や繊維基材との接着性に優れ、耐熱性に優れた可とう性の高い樹脂を薄い繊維基材に含浸することで、寸法安定性、耐熱性に優れ、印刷回路板としたときに折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板及び該印刷回路板を与えるプリプレグ及び金属箔張積層板を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、次のものに関する。

(1) 樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリプレグにおいて、該プリプレグを硬化してなる基材のUL-94のVTM試験における燃焼距離が100mm以下であるプリプレグ。

(2) 樹脂組成物が、ポリアミドイミド樹脂、熱硬化性樹脂及びリン含有化合物を含む樹脂組成物であって、該樹脂組成物の樹脂固形分のリン含有量が0.1～5重量%であり、かつポリアミドイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂1～140重量部含む樹脂組成物である(1)に記載のプリプレグ。

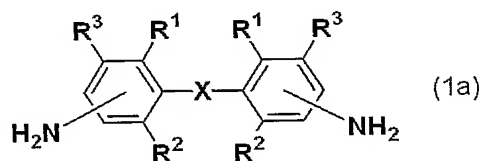
(3) 繊維基材が、厚み5～50 μ mのガラスクロスである(1)又は(2)に記載のプリプレグ。

(4) ポリアミドイミド樹脂が、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、かつ熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である(2)又は(3)に記載のプリプレグ。

(5) ポリアミドイミド樹脂が、一般式(1a)または(1b)で表される芳香族環を2個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、かつ熱硬化性樹脂が、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂である(2)乃至(4)いずれかに記載のプリプレグ。

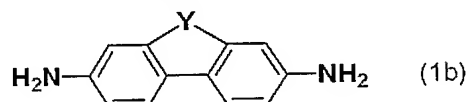
【0008】

【化1】



【0009】

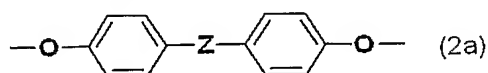
【化2】



(式中、Xは炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合又は下記一般式(2a)又は(2b)で表される2価の基、Yは炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基を示し、R¹、R²、R³はそれぞれ独立もしくは同一で水素原子、水酸基、メトキシ基、メチル基、ハロゲン化メチル基を示す。

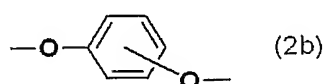
【0010】

【化3】



【0011】

【化4】



但し、Zは、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合である。))

(6) (1)乃至(5)いずれかに記載のプリプレグを所定枚数重ね、その片側または両

側に金属箔を配置し、加熱加圧してなる金属箔張積層板。

(7) (6)に記載の金属箔張積層板を回路加工して得られる印刷回路板。

【発明の効果】

【0012】

本発明におけるプリプレグで得られる金属箔張積層板及び印刷回路板は任意に折り曲げ可能でありハロゲンフリーで難燃性を示し寸法安定性、耐熱性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のプリプレグは、樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリプレグにおいて、該プリプレグを硬化してなる基材のUL-94のVTM試験における燃焼距離が100mm以下であるプリプレグである。また、樹脂組成物が、ポリアミドイミド樹脂、熱硬化性樹脂及びリン含有化合物を含む樹脂組成物であって、樹脂組成物の樹脂固形分のリン含有量が0.1～5重量%であり、かつポリアミドイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂1～140重量部含む樹脂組成物であることが好ましい。難燃性の評価は、UL-94のVTM試験で行う。例えば試料は本発明のプリプレグで作製した両面銅付き積層板の銅をエッチングにより除去した後、長さ200mm、幅50mmに切り取り、直径12.7mmのマンドレルに巻き付けて一端から125mmの位置をテープで固定して筒状にし、マンドレルを引き抜いて作製する。その後試料を垂直にして試料の上端をスプリングで閉じて固定し下端をメタンガスのバーナーにより20mmの青い炎により3秒間接炎して残炎時間と燃焼距離を測定する。燃焼距離が100mm以下の難燃性を示すものであれば、可とう性の面でも十分であり、熱衝撃試験などの耐熱性も十分であり、そして本発明のプリプレグは、前記した難燃性を得られるものであれば良い。

【0014】

本発明に使用するリン含有化合物としては、リン系難燃剤が好ましく、本発明で使用するリン系難燃剤としてはOP930（クラリアント社製商品名、リン含有量23.5重量%）、HCA-HQ（三光株式会社製商品名、リン含有量9.6重量%）、ポリリン酸メラミンPMP-100（リン含有量13.8重量%）PMP-200（リン含有量9.3重量%）PMP-300（リン含有量9.8重量%）以上日産化学株式会社製商品名等が挙げられる。

【0015】

リン含有化合物であるリン系難燃剤の添加量は、多ければより難燃性が向上するが同時に基材の可とう性が低くなったり、印刷回路板としたときの耐熱性が低下する。樹脂組成物を含浸する繊維基材の材質や厚さにより添加できるリン系難燃剤の量は変わってくるが、繊維基材の厚みは5～50μmが好ましく、厚みは5～50μmのガラスクロスを使用した場合、本発明のプリプレグにより製造された積層板のUL-94のVTM試験で燃焼距離が、100mm以下の難燃性を示すものであれば、可とう性の面でも十分であり、熱衝撃試験などの耐熱性も十分である。ポリアミドイミドと熱硬化性樹脂からなる組成物を使用した場合にはポリアミドイミド中のアミド基やイミド基が窒素源となり難燃性に有利である。この場合樹脂組成物に配合するリン系難燃剤などリン含有化合物の量は、樹脂組成物の樹脂固形分のリン含有量が0.1～5重量%になればよく、例えばリン系難燃剤のリン含有量を考慮し、決定される。また、樹脂組成物の樹脂固形分のリン含有量は、2～4重量%がより好ましい。

【0016】

本発明で用いるポリアミドイミド樹脂としては、シロキサン構造を樹脂中に持ったシロキサン変性ポリアミドイミドが好ましく、特に芳香族環を2個以上有するジアミン（芳香族ジアミン）及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と芳香族ジイソシアネートを反応させて得ることが好ましい。また一分子中にアミド基を10個以上含むポリアミドイミド分子を70モル%以上含むポリアミドイミド樹脂であることが好ましい。その範囲はポリアミドイミドのGPCから得られるクロマトグラムと別に求めた単位重量中のアミド基のmol数（A）か

ら得ることができる。例えばポリアミドイミド (a) g 中に含まれるアミド基のモル数 (A) から $10 \times a / A$ を一分子中にアミド基を 10 個含むポリアミドイミドの分子量 (C) とし GPC で得られるクロマトグラムの数平均分子量が C 以上となる領域が 70 % 以上となることと定義する。アミド基の定量方法は NMR、IR、ヒドロキサム酸-鉄呈色反応法、N-ブロモアミド法などを利用することができる。

【0017】

シロキサン構造を樹脂中に持ったシロキサン変性ポリアミドイミドは、芳香族環を 2 個以上有するジアミン a とシロキサンジアミン b の混合比率が、 $a/b = 99.9/0.1 \sim 0/100$ (モル比) であると好ましく、 $a/b = 95/5 \sim 30/70$ であると更に好ましく、 $a/b = 90/10 \sim 40/60$ であるとより一層好ましい。シロキサンジアミン b の混合比率が多くなると Tg が低下する傾向にある。また、少なくなるとプリプレグを作製する場合に樹脂中に残存するワニス溶剂量が多くなる傾向がある。

【0018】

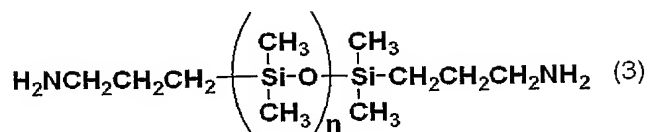
芳香族ジアミンとしては、例えば 2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAPP)、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 6, 2', 6'-テトラメチル-4, 4'-ジアミン、5, 5'-ジメチル-2, 2'-スルフォニルビフェニル-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル-4, 4'-ジアミン、(4, 4'-ジアミノ) ジフェニルエーテル、(4, 4'-ジアミノ) ジフェニルスルホン、(4, 4'-ジアミノ) ベンゾフェノン、(3, 3'-ジアミノ) ベンゾフェノン、(4, 4'-ジアミノ) ジフェニルメタン、(4, 4'-ジアミノ) ジフェニルエーテル、(3, 3'-ジアミノ) ジフェニルエーテル等が例示できる。

【0019】

本発明で使用するシロキサンジアミンとしては以下一般式 (3) ~ (6) のものが挙げられる。

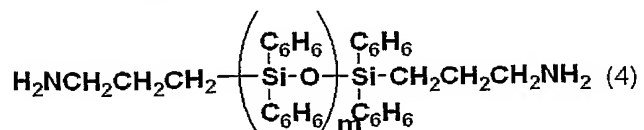
【0020】

【化 5】



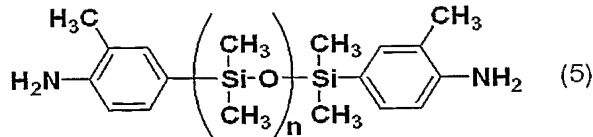
【0021】

【化 6】



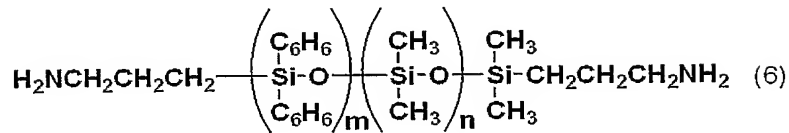
【0022】

【化7】



【0023】

【化8】



【0024】

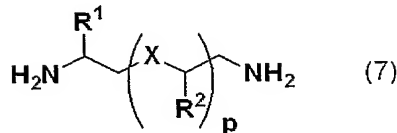
なお、上記一般式(3)で表されるシロキサンジアミンとしては、商品名：X-22-161AS（アミン当量450）、商品名：X-22-161A（アミン当量840）、商品名：X-22-161B（アミン当量1500）（以上、信越化学工業株式会社製）、商品名：BY16-853（アミン当量650）、商品名：BY16-853B（アミン当量2200）、（以上、東レダウコーニングシリコン株式会社製）等が例示できる。上記一般式(6)で表されるシロキサンジアミンとしては、商品名：X-22-9409（アミン当量700）、商品名：X-22-1660B-3（アミン当量2200）（以上、信越化学工業株式会社製）等が例示できる。

【0025】

また芳香族ジアミン以外に、ジアミン類としては、下記一般式(7)で表される脂肪族ジアミンを用いることができる。

【0026】

【化9】



（但し、式中Xはメチレン基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を示し、 p は1～50の整数を示す。）

【0027】

R^1 及び R^2 の具体例としては、水素原子、炭素数が1～3のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基が好ましく、フェニル基に結合していてもよい置換基としては、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子等が例示できる。

【0028】

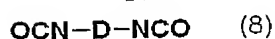
脂肪族ジアミンは、低弾性率及び高Tgの両立の観点から、上記一般式(7)におけるXがエーテル基であることが好ましい。このような脂肪族ジアミンとしては、ジェファーマミンD-400（サントクノケミカル社製商品名、アミン当量400）、ジェファーマミンD-2000（サントクノケミカル社製商品名、アミン当量1000）等が例示できる。

【0029】

本発明のポリアミドイミドの製造方法に用いるジイソシアネートとしては、下記一般式(8)で表される化合物を用いることができる。

【0030】

【化10】



【0031】

式中、Dは少なくとも1つの芳香環を有する2価の有機基、又は、2価の脂肪族炭化水

素基であり、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ で表される基、トリレン基、ナフチレン基、ヘキサメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン基及びイソホロン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基であることが好ましい。

【0032】

上記一般式(8)で表されるジイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート又は芳香族ジイソシアネートを用いることができるが、芳香族ジイソシアネートを用いることが好ましく、両者を併用することが特に好ましい。

【0033】

芳香族ジイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、2, 4-トリレンジアマー等が例示でき、MDIを用いることが特に好ましい。芳香族ジイソシアネートとしてMDIを用いることにより、得られるポリアミドイミドの可撓性を向上させることができる。

【0034】

脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が例示できる。

【0035】

芳香族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートを併用する場合は、脂肪族ジイソシアネートを芳香族ジイソシアネートに対して5~10モル%程度添加することが好ましく、かかる併用により、得られるポリアミドイミドの耐熱性を更に向上させることができる。

【0036】

本発明で用いる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジン-ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂1~140重量部を用いることが好ましい。本発明では、ポリアミドイミド樹脂としてシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が好ましく、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂中のアミド基と反応し得る有機基を有する熱硬化性樹脂が好ましく、グリシジル基を有するエポキシ樹脂が好ましい。本発明では、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂1~140重量部用いることが好ましいが、1重量部未満では、耐溶剤性に劣り、また140重量部を超えると未反応の熱硬化性樹脂によりTgが低下し耐熱性が不十分となったり、可撓性が低下するため好ましくない。そのためポリアミドイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂3~100重量部がより好ましく、更に10~60重量部が特に好ましい。

【0037】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ノボラック型フェノール樹脂、オルトクレゾールノボラック型フェノール樹脂等の多価フェノール又は1, 4-ブタンジオール等の多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、アミン、アミド又は複素環式窒素塩基を有する化合物のN-グリシジル誘導体、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0038】

本発明では、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いることが180℃以下の温度で硬化が可能で、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基に対して反応して熱的、機械的、電気的特性を向上させるため好ましく、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化剤、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤または2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂と硬化剤、硬化促進剤を用いることが好ましい。またグリシジル基は多いほどよく、3個以上であればさらに好ましい。グリシジル基の数により、配合量が異なり、グリシジル基が多いほど配合量が少なくてもよい。

【0039】

エポキシ樹脂の硬化剤、硬化促進剤は、エポキシ樹脂と反応するもの、または、硬化を促進させるものであれば制限なく、例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アミン類として、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が使用でき、多官能フェノール類としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノール A 及びこれらのハロゲン化合物、さらにホルムアルデヒドとの縮合物であるノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などが使用でき、酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が使用できる。硬化促進剤としては、イミダゾール類としてアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が使用できる。

【0040】

これらの硬化剤または硬化促進剤の必要な量は、アミン類の場合は、アミンの活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量がほぼ等しくなる量が好ましい。硬化促進剤である、イミダゾールの場合は、単純に活性水素との当量比とならず、経験的にエポキシ樹脂 100 重量部に対して、0.001～10 重量部必要となる。多官能フェノール類や酸無水物類の場合、エポキシ樹脂 1 当量に対して、フェノール性水酸基やカルボキシル基 0.6～1.2 当量必要である。これらの硬化剤または硬化促進剤の量は、少なければ未硬化のエポキシ樹脂が残り、Tg（ガラス転移温度）が低くなり、多すぎると、未反応の硬化剤及び硬化促進剤が残り、絶縁性が低下する。エポキシ樹脂のエポキシ当量は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基とも反応することができるので考慮に入れることが好ましい。

【0041】

本発明では、プリプレグ用樹脂組成物を有機溶媒中で混合、溶解、分散して得られるワニスを繊維基材に含浸、乾燥してプリプレグを作製することができる。このような有機溶媒としては、溶解性が得られるものであれば制限するものでなく、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0042】

プリプレグを得るための樹脂組成物は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 100 重量部と熱硬化性樹脂 1～140 重量部とを含む樹脂組成物であることが好ましく、これによりワニス溶剤の揮発速度が速く、熱硬化性樹脂の硬化反応を促進しない 150℃以下の低温でも残存溶剤分を 5 重量%以下にすることが可能であり、繊維基材及び銅箔との密着性の良好な樹脂組成物を得ることができる。これは耐熱性の高いポリアミドイミド樹脂をシロキサン変性しているためであり、残存溶剤分を少なくすることができるため銅箔との積層工程において溶剤揮発によるフクレの発生を防止したり、はんだ耐熱性に優れたものとすることができる。

【0043】

樹脂組成物のワニスを基材に含浸させ、80℃～180℃の範囲で乾燥させて、プリプレグを製造する。繊維基材としては、金属箔張り積層板や多層印刷回路板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、通常織布や不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材の材質としては、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維やアラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、カーボン、セルロース等の有機繊維等及びこれらの混抄系があり、特にガラス繊維の織布が好ましく用いられる。プリプレグに使用される繊維基材としては、5～50 μm のガラスクロスが特に好適に用いられる。厚みが 5～50 μm のガラスクロスを用いることで任意に折り曲げ可能な印刷回路板を得ることができ、製造プロセス上での温度、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることが可能となる。

【0044】

プリプレグの製造条件等は特に制限するものではないが、ワニスに使用した溶剤が 80

重量%以上揮発していることが好ましい。このため、製造方法や乾燥条件等も制限はなく、乾燥時の温度は80℃～180℃、時間はワニスのゲル化時間との兼ね合いで特に制限はない。

【0045】

また、ワニスの含浸量は、ワニス固形分と繊維基材の総量に対して、ワニス固形分が30～80重量%になるようにされることが好ましい。

【0046】

絶縁板、積層板又は金属張積層板の製造方法は次の通りである。本発明におけるプリプレグ又はそれを複数枚積層した積層体に、必要に応じてその片面又は両面に金属箔を重ね、通常150～280℃、好ましくは180℃～250℃の範囲の温度で、通常0.5～20MPa、好ましくは1～8MPaの範囲の圧力で、加熱加圧成形することにより絶縁板、積層体又は金属張積層板を製造することができる。金属箔を使用して金属張積層板とすることにより、これに回路加工を施して印刷回路板とすることができる。

【0047】

本発明に用いられる金属箔は、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられるが、通常積層板に用いられている5～200μmのものを使用できる。また、ニッケル、ニッケル—リン、ニッケル—スズ合金、ニッケル—鉄合金、鉛、鉛—スズ合金等を中間層とし、この両面に0.5～15μmの銅層と10～300μmの銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることができる。

【実施例】

【0048】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例1)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてDDS（ジアミノジフェニルスルホン）29.8g（0.12mol）、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010（信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430）34.4g（0.04mol）、ジェファーマミンD2000（サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量1000）80.0g（0.04mol）、TMA（無水トリメリット酸）80.7g（0.42mol）を非プロトン性極性溶媒としてNMP（N-メチル-2-ピロリドン）605gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.2ml以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温（25℃）に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI（4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）60.1g（0.24mol）を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

【0049】

(合成例2)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてBAPP（2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン）41.1g（0.10mol）、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF8010（信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430）43.0g（0.05mol）、ジェファーマミンD2000（サンテクノケミカル株式会社製商品名、アミン当量1000）100.0g（0.05mol）、TMA（無水トリメリット酸）80.7g（0.42mol）を非プロトン性極性溶媒としてNMP（N-メチル-2-ピロリドン）603gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.1

2 ml 以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温（25℃）に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI（4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）60.1 g（0.24 mol）を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

【0050】

（実施例1）

合成例1のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂（PAI）のNMP溶液250.0 g（樹脂固形分32重量%）とエポキシ樹脂（Ep）としてNC3000（日本化薬株式会社製商品名）40.0 g（樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液）、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2 gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、リン含有化合物（リン系難燃剤）としてOP930（クラリアント社製商品名）20 gをメチルエチルケトンのスラリーとして加えさらに1時間攪拌したのち脱泡のため24時間、室温（25℃）で静置してリン含有量3.92重量%の樹脂組成物ワニスとした。

【0051】

（実施例2）

合成例2のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂（PAI）のNMP溶液228.6 g（樹脂固形分35重量%）とエポキシ樹脂（Ep）としてNC3000（日本化薬株式会社製商品名）40.0 g（樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液）、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2 gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、リン含有化合物（リン系難燃剤）としてOP930（クラリアント社製商品名）20 gをメチルエチルケトンのスラリーとして加えさらに1時間攪拌したのち脱泡のため24時間、室温（25℃）で静置してリン含有量3.92重量%の樹脂組成物ワニスとした。

【0052】

（実施例3）

合成例1のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂（PAI）のNMP溶液250.0 g（樹脂固形分32重量%）とエポキシ樹脂（Ep）としてDER331L（ダウケミカル株式会社製商品名）40.0 g（樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液）、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2 gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、リン含有化合物（リン系難燃剤）としてOP930（クラリアント社製商品名）20 gをメチルエチルケトンのスラリーとして加えさらに1時間攪拌したのち脱泡のため24時間、室温（25℃）で静置してリン含有量3.92重量%の樹脂組成物ワニスとした。

【0053】

（実施例4）

合成例1のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂（PAI）のNMP溶液250.0 g（樹脂固形分32重量%）とエポキシ樹脂（Ep）としてDER331L（ダウケミカル株式会社製商品名）40.0 g（樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液）、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2 gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、リン含有化合物（リン系難燃剤）としてOP930（クラリアント社製商品名）30 g及びHCA-HQ（三光化学株式会社製商品名）10.0 gをメチルエチルケトンのスラリーとして加えさらに1時間攪拌したのち脱泡のため24時間、室温（25℃）で静置してリン含有量5.72重量%の樹脂組成物ワニスとした。

【0054】

（比較例1）

リン含有化合物として、液状リン化合物（商品名：レオフォス110（味の素株式会社製））を用いた以外は、実施例1と同様にしてリン含有量0.06重量%の樹脂組成物を

作製した。

【0055】

(比較例2)

合成例1のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(PAI)のNMP溶液114.3g(樹脂固形分32重量%)と、エポキシ樹脂(Ep)としてNC3000(日本化薬株式会社製商品名)120.0g(樹脂固形分50%のジメチルアセトアミド溶液)を用いた以外は実施例1と同様にしてリン含有量3.92重量%の樹脂組成物を作製した。

【0056】

(プリプレグ及び金属箔張り積層板の作製)

実施例1～4及び比較例1、2で作製した樹脂組成物のワニス、厚さ0.028mmのガラス布(旭シエーベル株式会社製、商品名1037)に含浸後、150℃で15分加熱、乾燥して樹脂分70重量%のプリプレグを得た。

【0057】

このプリプレグの両側に厚さ12 μ mの電解銅箔(古河電工株式会社製、商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、230℃、90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。作製した両面銅張積層板を用い以下に示す評価を行った。

【0058】

(評価項目)

(1) 得られた両面銅張積層板の銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)を測定した。

(2) 260℃及び288℃のはんだ浴に浸漬し、ふくれ、剥がれ等の異常が発生するまでの時間を測定した。

(3) 銅箔をエッチングにより除去した積層板を折り曲げ、可とう性を評価した。○:破断なし、△:やや破断あり、×:破断あり。

(4) 難燃性の評価は、UL-94のVTM試験で行った。両面銅張積層板の銅をエッチングにより除去した後、長さ200mm、幅50mmに切り取り、直径12.7mmのマンドレルに巻き付けて一端から125mmの位置をテープで固定して筒状にし、マンドレルを引き抜いて作製する。その後、垂直にして試料の上端をスプリングで閉じて固定し下端をメタンガスのバーナーにより20mmの青い炎により3秒間接炎して残炎時間と燃焼距離を測定した。

(5) 両面銅張積層板を回路加工しデジチェーンパターンの試験片を作製した。各試験片を-65℃/30分、125℃/30分を1サイクルとする熱衝撃試験を1000サイクル行い、抵抗値変化を測定した。○:抵抗値変化10%以内、×:抵抗値変化10%超。各評価結果を表1に示した。

【0059】

【表1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
PAI	-	合成例1	合成例2	合成例1	合成例1	合成例1	合成例1
PAI/Ep	重量部	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	37/60
P含有化合物	-	OP930	OP930	OP930	OP930 HCA-HQ	レオフォス 110	OP930
P含有量	重量%	3.92	3.92	3.92	5.72	0.06	3.92
可とう性	-	○	○	○	○	△	×
難燃性	-	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	HB	-
燃焼距離*	mm	80	80	80	80	125	-
260℃はんだ	秒	>300	>300	>300	>300	40	50
288℃はんだ	秒	>300	>300	>300	>300	10	20
熱衝撃試験	-	○	○	○	○	×	×
銅箔ピール強度	kN/m	1.0	1.0	0.9	0.8	0.6	0.5

*:UL-94のVTM試験

【0060】

実施例1～4のいずれのプリプレグも、銅箔ピール強度（銅箔引き剥がし強さ）は0.8～1.0 kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性（260℃はんだ、288℃はんだ）は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られなく良好であった。また、UL94のVTM試験による直径12.7 mmの試験片の燃焼距離は100 mm以下（80 mm）であり、難燃性は、いずれもVTM-0であった。また熱衝撃試験においても1000サイクルで、抵抗値変化10%以内であり、接続信頼性は良好であった。

【0061】

それに対し、リン含有量が0.06重量%の比較例1の銅箔ピール強度は、0.6 kN/mと低い値であり、また難燃性はHBであり、燃焼距離は125 mmであった。またポリアミドイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性（エポキシ）樹脂が162重量部である比較例2は可とう性が乏しく、積層板を折り曲げた際に破断した。そのため難燃性の評価用の試料を作製することができず、燃焼距離の測定は不可であった。また比較例1、2ともはんだ耐熱性に関しても劣り、ふくれ、剥がれ等の異常が見られ、また熱衝撃試験でも抵抗値が大きく変化した。なお、熱衝撃試験において、抵抗値変化が10%を超えたのは、比較例1では、200サイクル、比較例2では、100サイクルであった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着性、寸法安定性、耐熱性に優れ、印刷回路板としたときに折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板及び該印刷回路板を与えるプリプレグ及び金属箔張積層板を提供する。

【解決手段】 樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリプレグにおいて、該プリプレグを硬化してなる基材のUL-94のVTM試験における燃焼距離が100mm以下であるプリプレグ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 2 1 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社